고내식 합금도금 PosMAC[®] 강판의 개발과 응용 특성

손일령^{1,*} · 김태철¹ · 주광일² · 김명수¹ · 김종상³

¹포스코 자동차소재연구소 표면연구그룹

²포스코 광양제철소 도금부

³포항공대 철강에너지소재대학원

Development of PosMAC[®] Steel and Its Application Properties

Il-Ryoung Sohn^{1,*}, Tae-Chul Kim¹, Gwang-Il Ju², Myung-Soo Kim¹, and Jong-Sang Kim³

¹Automotive Steel Surface Research Group, POSCO Technical Research Laboratories, Gwangyang 57807, Republic of Korea

²Surface Treatment Dept, POSCO Gwangyang Works, Gwangyang 57807, Republic of Korea

³POSTECH GIFT, Pohang 37673, Republic of Korea

Abstract: PosMAC[®] is a hot dipping Zn-Mg-Al coated steel sheet developed by POSCO. PosMAC[®]3.0 shows excellent anti-corrosion performance and is suitable for construction and solar energy systems in severe corrosive environments. PosMAC[®]1.5 has a superior surface quality and is preferred for automotive and home appliances. The advanced anti-corrosion properties of PosMAC[®] comes from a dense corroded layer which forms on coated surfaces, compared with traditional Zn coatings such as GI, GA and EG. PosMAC[®] steels show superior corrosion protection compared to GI coatings in cyclic corrosion tests, despite an approximate 30% reduction in coating weight. The PosMAC[®] has excellent application properties for the arc welding of automotive chassis. It has a heat resistance that is more robust than the GI coating, and maintains excellent corrosion protection near the welds of the chassis. Zn-Mg-Al coatings, whose chemical compositions are similar to PosMAC[®] coatings, have very low surface friction properties compared to the GI coating. The friction coefficient of PosMAC[®] is stabilized to 0.09~0.11. In contrast, the GI coating showed higher friction coefficients of 0.2~0.3 in the repeated friction test. PosMAC[®] would be appropriate for complex forming parts with less galling, given these low friction resistance properties. It is expected that the industrial demand for PosMAC[®] steel will increase in the near future, thanks to its Zn saving and high anti-corrosion performance.

(Received October 9, 2020; Accepted May 24, 2021)

Keywords: Anti-corrosion, Zn-Mg-Al, alloy coating, PosMAC[®]1.5, PosMAC[®]3.0

1. 서 론

용융 Zn에 Mg과 Al을 첨가하여 내식성이 우수한 합금 도금 강판을 제조하는 방안은 비교적 이른 시기인 1960년대부터 연구 결과가 보고되었다 [1]. 그러나 화학적 반응성이 큰 원소인 Mg, Al이 첨가되면 도금욕 관리 및 표면 품질 확보가 어렵기 때문에 실용화는 상당히 후에 이루어지게 되었다. 고내식 합금도금 제품의 상업화는 2000년 이후 일본 철강사의 ZAM(Zn-3wt%Mg-6wt%Al, 이하 %

표기는 wt%를 의미함) [2] 및 SuperDyma(Zn-3%Mg-11%Al-0.2%Si) [3] 개발 이후 본격화되어, 전자재를 중심으로 적용되기 시작하였다. 이후 국제 원자재가 급등 및 향후 Zn 자원의 고갈 전망 등을 배경으로 2000년대 중반 유럽의 철강사와 자동차사를 중심으로 Zn-Mg-Al계 합금도금을 자동차용 강판으로 확대 적용하기 위한 연구가 진전되었다. 이결과 유럽 철강사들은 Mg의 함량 1~2%, Al의 함량 1~3% 범위 내에서 표면 품질 및 용접성 등 자동차용 내/외판에 적합한 사양의 도금 제품을 개발하였다 [4-6].

Zn-Mg-Al계 합금 도금은 탁월한 고내식성 특성에도 불구하고 생산 지역의 편재(일본 및 유럽)와 표면품질 관리의 어려움 등으로 가전, 자동차 등 다양한 산업군이나 글로벌 확대 적용에는 제한적이었다. 그러나 POSCO에서 일

- 손일령 · 김태철: 수석연구원, 주광일: 차장, 김명수: 연구위원, 김종상: 교수

*Corresponding Author: Il-Ryoung Sohn

[Tel: +82-10-8425-6055, E-mail: irsohn@posco.com]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

본 및 유럽 지역 이외에서는 최초로 2012년부터 3%Mg를 첨가한 전자재 용도의 PosMAC®3.0을 개발하였으며, 이후 자동차 및 가전용으로 1~2%Mg 함량의 PosMAC®1.5를 신규 개발하였다 [7-10]. 그 이후 국내외 철강사들의 제품 개발 및 생산이 확대되었다. 제품 규격에 있어서도 미국의 ASTM의 고내식 합금도금 규격이 폭넓은 도금 성분계를 수용하도록 확대 개정되었으며 [11], 한국, 유럽 및 동남아시아에 이르기까지 [12-15] 국가 규격의 제정 및 개정이 이루어졌다. 이로써 고내식 합금도금 강판의 적용이 산업계 전반에 확대되는 계기가 마련되었으며 향후 글로벌 수요가 더욱 증가할 것으로 예상된다.

그러나, 외관의 미려함을 중시하는 자동차 외관 및 가전 제품 등의 수요를 만족시키기 위하여는 보다 엄격한 품질 관리가 필요하다. 고내식 합금도금은 기존의 Zn도금과 비교하여 도금욕에서 드로스(dross)성 결함이 발생하기 쉽고, 응고거동이 상이한 여러가지 상들(Zn, MgZn₂, Al 등)이 형성되기 때문에 표면의 품질 관리가 까다롭다. 그리고, 도금층의 물리적, 화학적 거동 또한 기존 도금재와 상이하므로 제품의 가공과 적용에 있어서 별도의 검토가 필요한 경우도 있다.

본 연구에서는 PosMAC® 도금강판의 개발 과정의 일부로 수행하였던 도금층 응고 거동에 대한 연구 결과 및 제품 특성을 소개하고자 한다. 도금층의 응고 거동 연구는 실시간(in-situ) XRD를 이용하여 두가지 조성의 Zn-Mg-Al 도금층을 비활성 가스 분위기에서 용해(melting)시킨 후 냉각시키면서 온도변화에 따른 도금층의 상변화를 관찰하였다. 또한 FactSage 소프트웨어를 이용하여 응고 거동을 열역학적으로 해석하여 실험 결과와 비교 고찰하였다. 그리고 자동차, 가전제품에의 적용 특성을 확인하기 위하여 도장 전 및 도장 후의 내식성을 대표적인 아연 도금재인 GI 강판과 비교하여 평가하였다. 또한 자동차 새시에 적용되는 아크(Arc) 용접 품질 및 용접 후 내식성을 평가하였으며 도금 표면의 마찰 특성을 평가 비교하였다.

2. 실험 방법

Zn-Mg-Al계 합금도금의 고온 응고(solidification) 거동을 실험적으로 관찰하기 위하여 포항방사광가속기 8D beam line의 XRD를 이용하여 도금층 응고 거동을 실시간(in-situ) 측정하였다 [16]. 편축 도금량 40 g/m²인 Zn-1.2%Mg-1.2%Al 및 Zn-3.0%Mg-2.5%Al 도금 강판 시편을 He가스로 비산화 분위기가 유지되는 챔버에 장입하고, 430 °C까지 5.3 °C/sec의 속도로 승온시켜 도금층을 완전히

용해시킨 후 4.3 °C/sec의 속도로 냉각하면서 응고 거동을 관찰하였다. XRD 빔의 입사각은 12 °이며, XRD spectrum을 매 0.5초마다 한 frame씩 연속 측정하였다. 도금층의 용해 및 냉각의 전체 과정에 걸쳐서 600 frame을 측정하였다. In-situ XRD 분석을 통하여 도금층의 용해 및 응고 과정에서 생성되는 상의 종류와 생성 온도를 파악하였다.

제품의 특성 평가를 위하여 다양한 조건에서의 내식성, 용접성 및 표면 마찰 시험을 실시하였다.

내부식 특성에 대한 평가는 공업 규격별(ISO, AISI, VDA 등) 혹은 고객사 규격별(GMW, LG전자 등)로 다양한 시험 방법이 있으며 [9], 평가 목적에 따라서 혹은 필요한 인증을 받기 위하여 규격에 맞는 평가를 실시하게 된다. 내식성 평가는 편면 도금량 30~110 g (이하 도금량을 나타내는 단위 g은 g/m²을 의미함)의 Zn-Mg-Al계 실험실 제조 시편, PosMAC®1.5와 PosMAC®3.0 양산 제품, 그리고 비교재로서 GI 도금 제품을 사용하였다. 도금층 자체의 내부식 평가뿐만 아니라 도장 시편, 절단 및 심가공된 시편, 용접부 등 다양한 가공 상태를 상정하여 평가하였다. 도장 강판의 평가에는 전착 도장(electro-deposit), 컬러도장(pre-coated metal) 강판을 시편으로 이용하였다. 평가 방법은 ISO9227의 염수분무시험법(SST: Salt Spray Test) 및 GMW14872의 염수분무 복합시험법(CCT: Cyclic Corrosion Test)을 따라 실시하였다.

용접 특성은 자동차 새시 용접에 주로 적용되는 Ar+CO₂ 아크 용접 방법을 이용하여 평가하였다. PosMAC®1.5 제품의 두께는 1.5 mm이며, 항복강도 340MPa급(340Y) 및 420MPa급(420Y) 강종을 사용하였다. 이때 편면 도금량은 35 g(양면 도금량 70 g)이었다. 비교용 시편으로는 동일 강종에 편면 도금량 60 g(양면 도금량 120 g)인 GI강판을 사용하였다. 아크 용접 전류는 100~220A, 14~20V이며 용접 속도는 55~140 cm/min. 범위에서 실시하였다. 이때 입열량은 1.8~2.2 KJ/cm이었다. 용접 지점에서의 도금층 손상 정도는 부품의 단면 시편을 제작하여 SEM 및 EDS를 이용하여 관찰 하였다. 제품의 전착 도장 후 내식성 평가는 GMW14872의 염수분무 복합시험법을 따라 실시하였다.

PosMAC® 도금 표면의 마찰 특성을 평가하기 위하여 연속 마찰 시험을 실시하였다. 이 시험은 프레스 가공이 연속적으로 작업될 때의 강판의 표면 특성을 평가하기 위함이다. 평가 방법은 반경 100 mm 원주상에 등간격으로 위치된 3개의 마찰 팁이 강판 표면에 5MPa의 하중을 부가한 상태로 시편이 회전하면서 마찰 계수를 연속적으로 측정하게 된다. 마찰팁의 면적은 18 × 28 mm이며 표면은 Cr

경질 코팅으로 HRC 60이상의 경도를 갖는다. 회전은 중심 축에서 120° 회전하는 것을 1회로 하였으며 회전 속도는 200 mm/초로 일정하게 하였다. 마찰 회전수는 40~100회 실시하며 마찰계수의 변화를 측정하였다. 평가재료는 PosMAC® 도금층 성분 범위를 중심으로 시편을 제작하였다. Mg 및 Al의 조성을 1.0~1.6%로 하는 시편 및 3.0%Mg-2.5%Al 조성의 시편으로 평가하였고, 비교재로서 GI 강판을 사용하였다. 도금강판의 표면 조도는 0.5~1.0Ra이었으며 표면의 도유 조건은 동일하였다. 마찰 시험기의 실험 일부는 그림 8(a)에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도금층의 상변태

기존의 GI 도금제품은 Zn에 0.1~0.3%의 Al을 첨가한 조성을 갖는 도금욕에서 제조된다. 도금욕중 Al의 주된 역할은 강판이 도금욕에 침적될 때 강판 표층과 반응하여 100 nm 전후의 반응 억제층(Fe_2Al_5)을 형성하여 소지철과 도금층의 확산 반응을 억제하는 것이다. 그러므로 GI 도금층의 응고 거동은 순수한 Zn의 응고 거동과 크게 다르지 않다. 그러나 도금욕에 Mg, Al이 첨가되면, 응고 과정에서 Zn상 이외에 $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} , Al 상이 단독 혹은 복합 공정상으로 형성된다. 주된 상은 Zn 혹은 Al의 단상 및 2원상($Zn-MgZn_2$), 3원상($Zn-MgZn_2-Al$)의 공정상으로 구성된다. 도금층에 첨가된 Mg, Al의 양에 따라 다양한 응고 거동을 보이게 된다. 그림 1에 FactSage로 해석한 Zn-Mg-Al의 3원 상태도 및 응고 거동을 나타내었다. 그림 1(a)는 예시로서 Zn-Mg-Al의 3원 상태도 위에 Mg 1.2~3%, Al 1.2~11% 범위의 조성을 갖는 4개의 도금 조

성의 위치를 표시하였다. Mg와 Al의 첨가량에 따라 초정상과 공정상의 종류 및 생성 온도, 생성 비율이 달라지게 됨을 알 수 있다. 그림 1(b)는 이들 조성의 도금성분계가 440°C에서 320°C까지의 냉각 과정에서 응고가 진행될 때 액상에서 고상으로의 변태 거동을 나타내었다. 여기서 기울기가 바뀌는 변곡점은 새로운 상이 생성됨을 의미한다. GI ($Zn-0.2\%Al$)의 경우 418°C 부근에서 응고가 시작되어 이내 완료되지만 Zn-Mg-Al 합금계의 경우는 응고 시작에서 종료까지의 범위(고-액 공존역)가 넓게 분포함을 알 수 있다. Zn-3%Mg-2.5%Al의 응고 범위 경우는 16°C인 반면, Zn-3%Mg-11%Al의 경우는 78°C로 넓었으며, 초정상의 종류와 공정상의 비율도 조성에 따라 상이하다. 이와 같이 합금도금은 GI 대비하여 넓은 온도 범위에서 각 상별로 순차적으로 응고가 진행되며, 최종 응고점이 GI와 비교하여 낮다. 합금도금은 응고범위가 상이한 상들이 형성되는 과정에서 응고와 관련된 결함이 생성되기 쉽다.

그림 2에 가열 및 냉각에 따른 도금층 내부의 상변화를 in-situ XRD로 관찰한 결과를 나타내었다. 3.0%Mg-2.5%Al시편의 도금층에서는 Zn상, Al상, $MgZn_2$ 상의 XRD 패턴(그림 2(a))이 확인된다. 승온 될 때에는 가장 먼저 Al이 329°C에서 용해되어 액상이 되므로 회절 패턴이 사라지게 된다. Zn상은 368°C에서 용해되고 $MgZn_2$ 상은 342°C에서 Mg_2Zn_{11} 상으로 변태된 후에 가장 마지막에 377°C에서 용해된다. 냉각시 도금층의 응고는 먼저 Zn상과 $MgZn_2$ 상이 349°C에서 응고되기 시작하여 341°C에서 마무리된다. 341°C에서 Al도 응고가 될 것으로 예상되지만 그 양이 적기 때문에 XRD에 검출되지 않은 것으로 생각된다. 한편 Zn-1.2%Mg-1.2%Al시편의 경우(그림 2(b)) Al이 상대적으로 적기 때문에 도금층의 XRD 상에 Al상은

Fig. 1. Phase diagram and solidification behaviors of various Zn, Mg, Al compositions. (a) 3ry diagram of Zn based Mg, Al alloy (Zn: 90~100%, Mg and Al: 0~10%), (b) Solidification behavior (Liquid → Solid) in 440~320 °C

Table 1. Phase transformation temperatures of Zn-Mg-Al coatings, which measured by in-situ XRD and in comparison with FactSage calculations. [unit : °C]

Phases	Zn-3.0%Mg-2.5%Al			Zn-1.2%Mg-1.2%Al		
	melting	solidification	calculation	melting	solidification	calculation
Zn	368	349	355	387	393	390
MgZn ₂	342	349	359	360	347	351
Mg ₂ Zn ₁₁	377	-	369	387	-	360
Al	329	-	341	-	-	341

검출이 되지 않는다. 승온 됨에 따라 먼저 360 °C에서 MgZn₂상이 Mg₂Zn₁₁상으로 변태되었다가 387 °C에서 용해된다. 그리고 마지막으로 Zn상이 413 °C에서 용해된다. 도금층이 완전 용해된 후, 냉각과정에서는 Zn상의 응고가 가장 먼저 393 °C에서 시작되며, 그 이후에 MgZn₂상이 응고는 351 °C에서 관찰된다. Al상은 MgZn₂상의 응고가 마무리되는 시점에서 응고될 것으로 예상되나 상대적으로 양이 적어서 응고 종료 시점은 명확하게 관찰되지 않았다.

표 1에 in-situ XRD 분석에서 측정된 각 상별로 용해 및 응고가 시작되는 온도 그리고 FactSage로부터의 계산값(calculation)을 종합하여 나타내었다. FactSage 계산값은 평형 상태에서의 열역학 데이터로 얻어진 반면, XRD 분석치는 승온이나 냉각속도의 영향 및 측정 오차를 포함하여 계산값과는 차이가 났다. 승온시의 각상의 용해 온도 보다는 냉각시의 응고 온도가 FactSage 계산값에 더 근접하였다. 응고 온도의 예측값과 계산값 사이에는 대체로 ± 10 °C 범위내에서 일치하였다. 측정오차 및 실험에서 응고점의 과냉 현상을 감안하면 열역학적 계산값으로 응고 경향을 적절하게 해석할 수 있을 것으로 판단된다.

Zn-Mg-Al계 합금에서 생성되는 Zn-Mg 합금상은 MgZn₂와 Mg₂Zn₁₁이 주종을 이룬다. Zn-Mg 합금상은 Zn와 비교하여 치밀한 부식생성물을 생성하므로 내식성 측면에서 월등히 우수하며 이중 Mg₂Zn₁₁이 약간 더 우수한 내식 특성을 가진 것으로 보고 된다 [17]. 그런데 용융 상태에서 냉각되는 조건에 따라 Mg₂Zn₁₁ 대신 MgZn₂만 생성되는 경우가 있다. 그리고 Mg₂Zn₁₁의 생성에는 미량 첨가 원소의 영향이 있다는 견해도 있다 [18]. 열역학적으로는 Mg₂Zn₁₁이 가장 안정한 상이다. 그러나 실제 도금 제품의 제조 조건에 있어서는 준안정상인 MgZn₂이 주로 생성된다 [19]. 본 연구에서도 그림 2에 나타낸 바와 같이 도금층의 용해 과정에서만 Mg₂Zn₁₁이 일시적으로 생성되었으나 응고 과정에 있어서는 MgZn₂상의 생성만이 관찰되었다. 양산제품 도금층의 형성과정에서도 MgZn₂만 형성되는 것이 확인되고 있으므로 그림 1의 상태도 작성에 있어서

는 Mg₂Zn₁₁상은 제외하였다. 그림 1의 상태도(그림 1(a)) 및 응고곡선(그림 1(b)), 그리고 미세조직 분석 결과 [2,3,7-10]에서 알 수 있듯이 도금층 조성에 따라 Zn, MgZn₂, Al이 각각 초정으로 형성될 수 있으며 복합상으로는 Zn-MgZn₂로 이루어진 2원상이나 Zn-MgZn₂-Al로 이루어진 3원상을 주로 형성한다. 그러나 도금층내 각 상의 고유 특성 및 변태 거동에 대하여는 아직도 불명한 점이 많으므로 향후 상세한 연구가 필요하다.

3.2 내부식 특성

그림 3에 비교재인 GI 시편과 Mg 및 Al을 순차적으로 증가시킨 Zn-Mg-Al 합금도금 시편들에 대하여 GMW 14872 규격의 염수분무 복합 시험을 실시한 결과를 나타내었다. 편측 도금량은 GI의 경우 50 g이고 Zn-Mg-Al계 합금도금은 35 g 이었다. 합금도금의 조성은 Zn-1.2%Mg-1.2%Al, Zn-1.6%Mg-1.6%Al, Zn-3.0%Mg-2.5%Al 이었다. 그림 3(a)에 이들 시편의 표면에 최초로 적청이 발생할 때까지의 부식 cycle 수를 나타내었다. Zn-Mg-Al 합금도금의 경우 도금량이 GI 대비 70% 수준이었음에도 적청의 억제 능력은 월등히 우수하였으며 합금성분의 첨가량이 증가함에 비례하여 내식성이 향상됨을 알 수 있다. 그림 3(b)에 24 cycle 후의 시편의 외관을 나타내었다. GI는 전면적으로 적청이 발생하였으나, 합금도금 시편의 경우 국소 부위만 적청이 발생하거나 특히 3%Mg 시편의 경우에는 적청이 발생하지 않고 있다. 합금 첨가량이 증가함에 따라 적청의 발생 및 확대가 억제되는 것을 알 수 있다. Zn계 도금의 내식성 향상에 있어서 Mg 및 Al이 함께 작용을 하지만, 희생방식에 의한 내식성의 월등한 향상은 주로 Mg의 역할에 의해서이다 [2-10]. PVD 공정에 의하여 Al을 포함하지 않는 Zn-Mg계 건식 도금에 있어서도 Mg에 의하여 내식성이 대폭 향상되는 것을 알 수 있다 [20].

자동차, 가전제품 등에 사용되는 도금 강판은 표면에 전착도장(electro deposit) 혹은 컬러도장(PCM: pre colored

Fig. 2. in-situ real-time XRD profiles and the temperatures of melting and crystallization. (a) Zn-3.0%Mg-2.5%Al coating, (b) Zn-1.2%Mg-1.2%Al coating.

Metals) 처리를 하여 부식 환경으로부터 제품을 보호하거나 디자인 측면에서 표면에 다양한 색상을 구현하게 된다. 그러나 가공 과정이나 제품의 사용 중에 절단, 심가공(deep drawing) 혹은 스크래치에 의한 도장의 파손이 발생하게 되는데, 이러한 부위는 상대적으로 부식에 취약해진다. 이와 같은 도장 파손 부위에 대한 내식성을 평가하기 위하여 PCM 처리된 PosMAC[®]1.5(편측 도금량 60~90 g) 강판과 비교재로 동일한 PCM이 처리된 GI(편측 도금량 110 g) 강판에 대하여 절단면 가공 및 심가공, 그리고 칼날에 의

한 인위적인 표면 cutting(직각 교차 및 X字 cutting)을 하여 시편을 준비하였다. 시편을 동일한 부식시험기 내에서 염수분무시험(SST)을 진행하면서 72hr~720hr 후의 도장층 열화를 상호 비교하여 그림 4에 나타내었다. PosMAC[®]1.5 소재와 비교하여 GI 소재의 경우 심가공부위와 표면 스크래치 부위에서의 백청의 성장 및 도장의 부풀음이 두드러지게 진행됨을 알 수 있다. 추가적인 미세구조 분석을 통하여, GI의 경우 도장과 도금의 경계면을 따라 도금층 부식(백청 발생)이 빠른 속도로 진행 되지만,

Fig. 3. Corrosion test results for GI 50 g, Zn-1.2%Mg-1.2%Al 35 g, Zn-1.6%Mg-1.6%Al 35 g, and Zn-3.0%Mg-2.5%Al 35 g with GMW14872. (a) Cycles of red rust occurrence, (b) Appearance of samples after 24 cycles.

PosMAC®1.5의 경우는 도장파손 부위에서의 부식물의 생성속도가 GI 대비 훨씬 느리기 때문에 도장층의 열화도 상대적으로 억제 되는 것을 확인하였다.

상기 결과 이외에도 다양한 시편 상태(용접, 가공, 표면 처리 등) 및 환경(다양한 시험법에서의 내식성 평가 결과, PosMAC®은 기존의 GI 도금재 대비 최소 2배 이상의 내식성을 보였으며 조건에 따라 5~10배의 향상이 관찰되었다 [7-10]. 이상의 결과로부터 PosMAC®은 도금량이 감소하더라도 제품의 내구 연한을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

PosMAC® 강판의 고내식 특성은 부식 환경에서 도금층 표면에 생성되는 치밀한 부식 생성물에 기인한다. 대부분

의 금속은 부식 환경에서 표면이 부식되어 산화물을 생성하게 된다. 금속의 부식속도는 이들 표면 부식 생성물인 산화층의 물리적, 화학적 특성에 크게 영향을 받는다. 일반적으로 치밀한 구조의 산화물이 표면에 형성되면 외부 부식 환경과 금속 사이의 확산 이동을 차단하는 장벽 역할을 하여 부식을 지연시킨다.

그림 5에 SST 110시간동안 동일한 부식 환경에 노출되었던 GI 도금 강판과 PosMAC® 도금 강판의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타내었다. GI 도금 강판 표면에는 다공질의 산화물이 형성되어 도금층의 표면 보호 기능을 상실해 가고 있음을 알 수 있다. 반면 PosMAC® 도금 표면은 보다 치밀한 산화물이 형성되어 부

samples	Coat. weight	Drawing cup		Cross cut	X cut
		SST 72 hr	SST 720hr	SST 480hr	SST 480hr
PosMAC1.5	60g				
	75g				
	90g				
GI	110g				

Fig. 4. Corrosion resistance in the various damaged area of PCM GI 110 g and PosMAC®1.5 60~90 g(per single side) after SST 72~720hr.

Fig. 5. Surface morphologies of SEM images after SST for 110 hr. (a) GI coated steel (b) PosMAC[®] 1.5 coated steel

식의 억제에 효과적이다. 일반 Zn도금(GI, GA, EG)의 경우 주로 Zn 수산화물($Zn(OH)_2$)이 표면에 생성되는 반면, PosMAC[®]도금의 경우 치밀한 시몬클라이트(simonkolleite, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) 산화물 피막이 주로 형성되어 도금층의 부식 속도를 지연시킨다 [7-10]. 따라서 부식 환경에서 기존 도금재 보다 더 오랜 기간 강판을 보호할 수 있게 된다. 또한 Al은 도금층 내부에 치밀한 Layered Double Hydroxide(LDH)의 생성을 촉진하여 도금층의 수명 연장에 기여하게 된다 [21].

PosMAC[®]과 같은 Zn-Mg-Al계 합금도금의 상세한 내부식 메커니즘에 대하여는 다양한 연구가 진행되어 왔다. 도금층내 Mg 및 Al은 Zn와 더불어 치밀한 부식생성물인 시몬클라이트와 LDH 산화물의 형성에 기여하는 것으로 알려져 있고, 다음과 같이 설명된다 [21-26].

Zn은 대기 환경의 여러 물질(O_2 , CO_2 , H_2O , NaCl 등)과 결합하여 다양한 부식생성물을 형성하게 된다. 수분이 없는 상태에서는 ZnO로 산화되지만, 수분을 함유한 분위기에서는 $Zn(OH)_2$ 로 되며, 일부는 공기중의 CO_2 와 반응하여 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 를 형성한다 [22-24]. 또, 자연계에서 일반적으로 존재하는 염(NaCl)은 부식 과정에 영향을 미치게 되는데, NaCl에서 분리된 Cl^- 이온은 양극(Anode)의 Zn가 용출된 자리로 이동하게 되어 ZnO와 반응하여 다음 식에서와 같이 치밀한 부식 생성물인 시몬클라이트($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$)를 형성하게 된다 [22-25].

시몬클라이트는 다른 부식 생성물에 비하여 매우 치밀한 부식 생성물로서 물질 이동을 억제하는 효과적인 차단막

역할을 한다. 따라서, 추가적인 부식생성물의 성장을 억제하여 내식성에 매우 유리하므로 내부식 측면에서 표면에 안정적으로 형성되는 것이 바람직하다. 그러나 시몬클라이트는 pH 6~8정도의 영역에서는 안정하지만, 부식이 진행됨에 따라 OH^- 의 증가로 pH가 증가하면 불안정하게 되어 ZnO, $Zn(OH)_2$ 등으로 분해되므로 부식 억제 효과를 상실하게 된다. 그런데 도금층내 Mg가 함유되어 있는 경우, 부식 과정에서 이온화 경향이 큰 Mg가 우선적으로 용출되어 $Mg(OH)_2$ 를 형성하는 과정에서 OH^- 를 감소시켜 pH의 상승을 억제하므로 시몬클라이트를 안정적으로 유지시켜주게 된다 [21,25,26]. 따라서 도금층내 Mg의 존재는 도금 표면에 시몬클라이트층을 안정화 시켜 주어 내식성 향상에 크게 기여하는 역할을 하게 된다.

또한 도금층에 포함된 Al은 Al^{3+} 로 이온화 되어 치밀한 산화물인 LDH(Layered double hydroxide)를 형성하여 내식성 향상에 기여하게 된다. LDH 산화물은 Zn-Al계($Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3$) 및 Mg-Al계($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$)가 생성될 수 있는데, Mg^{2+} 이온이 존재하는 환경에서는 산소 환원의 억제에 더 유리한 Mg-Al계 LDH 산화물을 부식 초기 단계에서 생성시켜 줌으로서 내식성 향상에 더욱 유리하다 [21].

이상과 같은 Zn-Mg-Al 도금계에서의 시몬클라이트 및 LDH 부식 생성물에 의한 방식 향상은 염수환경 [27], 도장 후 내식성과 밀착성 향상 [28] 등 다양한 응용 조건에서 유효성이 보고되고 있다. 또한 철강과 Cu, Al 등 전위차가 다른 이종 금속 접합 부품에서 나타나는 부식 가속화 [29] 환경에서도 PosMAC[®] 강판은 기존의 도금재인 GI 대비 월등히 우수한 내부식성을 보이는 등 [9], 거의 모든 산업 분야에서의 이용에 있어서 내부식성 향상이 기대된다.

Fig. 6. Chassis parts after CCT 95 cycles with GMW12872. (a) A part made of GI 60 g, (b) A part made of PosMAC®1.5 35 g.

3.3 아크 용접 적용과 내식성

아크 용접은 구조물, 차량 부품 등의 제조에 널리 적용된다. 그런데 Zn 도금재는 아크 용접시 Zn의 급격한 용해 및 증발로 인하여 용접부에서의 기공 발생, 용접 스패터의 생성 등의 품질 문제가 발생하게 된다. 따라서 이들 결함을 억제하기 위하여 통상 용접 속도를 줄이게 되므로 생산성이 저하되는 고질적인 문제를 갖고 있다. 자동차용 부품 중 아크 용접이 적용되는 대표적인 예로서 새시 부품을 들 수 있는데, 이러한 결함을 최소화하면서 용접 속도를 최대화하여 생산성을 증대 시키는 것이 제조 기술의 핵심이 된다. PosMAC®은 우수한 내식성으로 기존 도금재 보다 도금량을 대폭 저감시킬 수 있으므로, 아크 용접시 도금층의 증발을 감소시켜 결함 발생을 줄일 수 있다. PosMAC®의 용접 특성을 평가하기 위하여 자동차 새시 부품 제조에서 사용하는 방식으로 아크 용접을 실시하였다. 도금량이 60 g인 GI 도금강판과 도금량 35 g인 PosMAC®1.5 강판으로 평가한 결과, 도금량이 상대적으로 적은 PosMAC®1.5의 경우 작업중 도금층 증발에 의한 증기 발생이 적기 때문에 작업 속도를 빠르게 할 수 있었다. 또한 용접부 표면에 잔존하는 스패터의 발생이 적고, 동등 이상의 내식성을 확보할 수 있기 때문에 품질 및 생산성 향상에 유리한 가능성을 보였다 [10]. GI 및 PosMAC® 도금재로 각기 제조한 새시 부품을 전착도장한 후 GMW14872에 의한 CCT 평가를 실시하여 내식성을 비교하였다. 그림 6에 95 cycle 후의 제품 외관을 나타내었다. 장시간 부식 환경에 노출되는 경우 두 시편 모두 용접부를 중심으로 적청이 발생하였지만 PosMAC®1.5의 경우 도금량을 40% 줄였음에도 불구하고 GI 소재 대비 상대적으로 우수한 내식성을 보였다. 두 시편 모두 적청이 시작되는 부위는 주로 절단부 및 용접부였다. 용접부위 및 인접 부위는 용접열에 의하여 도금

층이 손상되어 도금층에 대한 내식 성능이 저하되며, 또한 용접 경계면에 생성되는 용접 슬래그(slag intrusion)에 의하여 전착 도장의 밀착성이 열화되기 때문에 용접부는 부식에 취약하게 된다 [30]. 그런데 PosMAC®1.5 도금층은 열손상을 입은 부위에서도 GI 도금에 비하여 상대적으로 우수한 희생 방식 성능을 보이고 있다.

용접 열영향부에서의 도금층의 열화 정도를 관찰하기 위하여, 그림 6의 시편에 대하여 도금층의 단면을 관찰하였다. 그림 7은 용접부에 인접한 열영향부의 도금 단면의 SEM 사진이다. 단면 조직은 소지철(steel) 및 도금층(GI 혹은 PosMAC®1.5), 그리고 전착도장층(E coat)로 구성되어 있다. 이밖에도 용접시 발생한 슬래그(slag), 부식실험 과정에서 발생한 적청(red rust) 등이 관찰된다. 그림 7(a)는 GI 시편의 경우로서, 용접열의 영향으로 Zn도금층과 소지철의 Fe가 반응하여 Fe-Zn 합금화층이 불균일하게 형성되어 있다. 도금층 내 Fe의 농도는 부위별로 10~30%정도였다. 그림 7(b)는 PosMAC®1.5 시편의 경우인데, 도금층의 두께가 일정하며 도금층내 Fe의 함량이 1~2%에 지나지 않았다. 도금층내 Al은 소지철 계면으로 확산하여 계면 화합물을 형성하여 도금층 내부에서는 관찰되지 않았으나 Mg은 도금층 내부에 잔존하였다. PosMAC®도금층에는 GI 대비 높은 Al 함량을 가지고 있어서 도금층과 소지철 계면에 FeAl₃를 주체로 하는 인히비션레이어(Inhibition layer)층의 생성과 유지가 용이하다. 이 층은 용접 열영향부에서 Fe와 도금층의 확산 반응을 억제하여 도금내 Mg의 보존 및 도금층의 물리적 형태를 유지하게 해 주므로 도금층에 의한 희생 방식이 잘 구현되는 것으로 생각된다. 이 이외에도 새시 부품의 칩핑(chipping) 및 스크래치 후의 내식성 평가 등에 있어서 합금도금 고유의 우수한 내식성을 확인할 수 있었다 [9]. 별도의 평가에 있어서

Fig. 7. Cross sections in the heat affected zones in the chassis after CCT 95 cycles with GMW14872. (a) A part made of GI 60 g, (b) A part made of PosMAC[®] 1.5 35 g.

PosMAC[®]3.0의 경우도 도금량을 저감하면서 아크 용접 품질 및 내식성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

3.4 마찰 특성

강판의 표면마찰은 프레스 부품성형에서와 같은 면가공성에 지대한 영향을 끼친다. 특히 프레스 가공을 반복함에 따라 강판 표면에서 마찰에 의하여 탈락하는 잔유물들이 프레스 금형 표면에 흡착되어 후속하는 부품 표면에 눌림 흔적을 남기는 골링(galling) 결함이 대표적인 판재 가공 문제로 거론된다. 골링 현상은 고강도강AHSS과 같이 변형 저항이 크기 때문에 프레스 가공시 표면에 많은 압력이 부가되는 강종을 작업할 때 더욱 심해지게 된다 [31]. 골링 결함의 발생이 빈번할수록 프레스 면을 연마하기 위하

여 작업을 중단하는 주기도 짧아지기 때문에 생산성 저하를 초래한다. 따라서 표면 마찰계수가 낮고, 표면의 변형 및 탈락이 적은 소재의 개발은 프레스 가공에 있어서 매우 바람직하다.

GI 및 Zn-Mg-Al 합금도금 강판에 대하여 연속 마찰 시험을 실시한 결과를 그림 8에 나타내었다. 합금도금의 조성은 Zn-1.0%Mg-1.0%Al, Zn-1.2%Mg-1.2%Al, Zn-1.6%Mg-1.6%Al 및 Zn-3.0%Mg-2.5%Al인 시편을 이용하였다. 좌측 그림에서와 같이 마찰팁에 강판 표면에 압력을 가한 상태에서 강판을 회전시키면서 이때 발생하는 마찰력을 정량화 하여 마찰계수를 산출하였다. 총 100회 회전하면서 각 샘플의 마찰계수의 변화를 나타내었다. GI강판의 경우 최초 마찰계수는 0.2이하였지만 회전이 반복됨에 따

Fig. 8. Repetition friction tests for various coated steels. (a) Friction tester, (b) Behaviors of friction coefficient for GI, and Zn-Mg-Al coated steel during repetition tests.

라 20회 이후 마찰계수가 0.3 이상으로 급격히 증가하는 거동을 보였다. 한편 Zn-Mg-Al 합금도금의 경우 최초 마찰계수는 0.1~0.12로 상대적으로 낮았으며, 마찰 초기 회전수 10회 이내에 마찰 저항이 0.09~0.11로 감소하고 이후 안정적으로 유지되었다. 이것은 합금도금의 표면 상태가 마찰 저항을 최소화하는 안정적인 형태로 유지되기 때문으로 생각된다. 실험 전과 후의 시편 조도(Ra)를 측정하여 조도값의 감소 비율을 측정한 결과 GI 강판의 경우 초기 조도값 대비 실험 후 조도값이 약 50% 감소하였다. 이는 도금층 표면의 요철(凹凸)부분이 마찰과정에서 변형되어 평평하여졌음을 의미한다. 반면, Zn-Mg-Al계 합금도금의 경우 15~25% 감소하여 상대적으로 표면의 요철 형상이 유지되었다. GI 도금층의 경우 표면의 요철이 붕괴되면서 마찰팁과 밀착하는 표면적이 늘어나며 이 과정에서 표층의 일부가 마찰팁에 흡착되면서 마찰계수가 급증한 것으로 생각되며, 이러한 기구에 의하여 골링 결함이 발생하는 것으로 추정된다. 이와 같은 표면 마찰 거동의 차이는 GI 및 Zn-Mg-Al계 도금층의 기계적 특성에서 기인한다. GI도금층의 경도는 70~80Hv이지만, PosMAC®의 경도는 100~130Hv로 보고되고 있다 [7]. 이것은 도금층을 구성하는 합금상의 높은 경도 때문이다. PosMAC® 도금층의 주요 구성상인 MgZn₂의 경도가 300Hv 이상이며 [32], Zn 상의 경우도 미량이지만 Al 석출상을 포함하여 경도가 증가하게 된다. 또한 도금층의 인성이 높아 마찰이나 충격에 의한 도금층 탈락이 잘 안되기 때문에 낮은 마찰 특성을 유지하는 것이라고 생각된다. 한편 다른 대표적인 Zn도금인 GA 도금 강판의 경우는 도금층 경도가 200~500Hv로 대단히 높다 [33]. 그러나 반복 마찰 시험에서 표면 마찰계수는 0.2~0.3으로 상대적으로 높았는데 [10], 그 이유는 취성이 높아 마찰과정에서 도금층 파손이나 탈락이 발생하기 때문으로 생각된다. 이상의 결과 PosMAC® 강판은 프레스 성형에 있어서 표면 마찰이 적기 때문에 심가공성이 우수하고, 프레스면의 골링을 적게 유발하여 생산성 향상이 기대 된다.

4. 결 론

POSCO에서 개발한 Zn-Mg-Al계 합금도금 강판인 PosMAC®1.5 및 PosMAC®3.0은 기존의 Zn 도금체인 GI 강판에 비하여 우수한 내식성과 용접성을 가지며, 표면의 마찰 저항이 낮은 특성을 보였다. 이러한 특성에 기반하여 건자재 뿐만 아니라 최근에는 가전, 자동차 분야에까지 적용이 확대되고 있다. PosMAC® 제품은 도금량 저감과 구

조물의 내구 수명을 증대시킬 수 있는 장점이 있으므로 설비나 부품의 장수명화 및 운용 비용 감소에 유리하다. 이러한 특성은 궁극적으로 Zn 자원의 절약과 제품 생산에 필요로 하는 에너지와 CO₂ 발생을 저감할 수 있기 때문에 환경 문제 개선에 기여할 수 있게 된다. 본 연구에서 PosMAC®의 특성 평가 결과는 다음과 같다.

SST, CCT 등 부식 평가 결과 PosMAC®1.5 및 3.0은 기존의 GI 강판에 비하여 월등히 우수한 내부식 특성을 보였다. 도금 원판을 가공하거나 도장하는 경우에 있어서도 내식성의 상대적 우위는 동일하게 유지되었다.

PosMAC®1.5 35 g 강판에 대하여 자동차 새시 부품 제조에 적용하는 아크 용접을 실시한 결과 GI 60 g 강판 대비 용접 품질이 우수하였으며 도금량이 40% 감소하였음에도 상대적으로 우수한 내식성을 보였다. 분석 결과 합금도금 특유의 고내식 특성에 더하여 용접 열영향부에서의 도금층 열화가 적어 내식성이 향상되는 것으로 이해된다.

도금강판 표면에 연속 마찰 평가를 실시한 결과 GI 강판의 경우 마찰 횟수가 증가함에 따라 마찰계수가 0.3이상으로 증가하였고, 마찰 시험 후 도금층 표면의 요철이 50%내외로 마모되었다. 반면, PosMAC®1.5의 경우 마찰계수가 0.1 정도의 저 수준으로 균일하게 유지되었으며, 도금층 표면 형상의 변형도 상대적으로 적었다.

REFERENCES

1. J.A. Heath, *Iron Age*, **8**,100 (1962).
2. A. Komatsu, H. Izutani, T. Tsujimura, A. Andoh, and T. Kittaka, *Tetsu-to-Hagane*, **86**, 534 (2000).
3. Y. Morimoto, M. Kurosaki, K. Honda, K. Nishimura, S. Tanaka, A. Takahashi, and H. Shindo, *Tetsu-to-Hagan*, **89**, 161 (2003).
4. G. Angeli, R. Brisberger, M. Bulter, L. Diea, C. Filthaut, W. Fischer, T. Koll, T. Maiwald, C. Pesci, A. Richter, J. Schulz, U. Stellmacher, and N. Landschoot, *Galvatech*, 632, Beijing, China (2013).
5. J. Schulz, F. Vennemann, and G. Nothacker, *Galvatech*, 153, Toronto, Canada (2015).
6. B. Schinking and S. Zügner, *4th International Conference on Steels in Cars and Trucks*, Braunschweig, Germany (2014).
7. M.S. Oh, H.J. Lee and J.S. Kim, *Galvatech*, Toronto, Canada (2015).
8. M.S. Oh, S.H. Kim, J.S. Kim, J.W. Lee, J.H. Shon, and Y.S. Jin, *Met. Mater. Int.* **22**, 26 (2016).
9. I.R. Sohn, T.C. Kim, and J.S. Kim, *89th Iron-Steel*

- committee's Symposium of The Korean Institute of Metals and Materials, Goyang, Korea (2018).
10. I.R. Sohn, T.C. Kim, G.I. Ju, M.S. Kim and J.S. Kim, *Corros. Sci. Tech.* **20**, 7 (2021).
 11. *ASTM A1046/A1046M - 17a*, <https://www.astm.org> (2017).
 12. *KS D 3030*, <https://standard.go.kr> (2013).
 13. *DIN EN 10346*, <https://www.en-standard.eu> (2009).
 14. *MS 2657:2020*, <https://stg.jsm.gov.my/> (2020).
 15. *TIS 3059-2563*, <https://service.tisi.go.th/standard-shop> (2020).
 16. C.H. Chang, K.S. Shin, M.K. Joo, I.R. Shon, and S.W. Jung, *RIST Journal of R&D*, **29**, 1 (2015).
 17. J.M. Byun, J.M. Yu, D.K. Kim, T.Y. Kim, W.S. Jung, and Y.D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 413 (2013).
 18. J.N. Kim, C.S. Lee, and Y.S. Jin, *Met. Mater. Int.* **24**, 1090 (2018).
 19. K. Honda, W. Yamada, and Kohsaku Ushioda, *J. Japan Inst. Metals*, **72**, 51 (2008).
 20. Y.J. Kwak, T.Y. Kim, D.Y. Lee, K.H. Nam, Y.H. Jung, W.S. Jung, M.J. Eom, and S.J. Hong, *Trends Met. & Mater. Engineering*, **24**, 22 (2011).
 21. P. Volovitch, T.N. Vu, C. Allély, A. Abdel Aal, and K. Ogle, *Corros. Sci.* **53**, 2437 (2011).
 22. I. Odnevall and C. Leygraf, *Corros. Sci.* **34**, 1213 (1993).
 23. T.E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 193C (1989).
 24. J.E. Svensson and L.G. Johansson, *Corros. Sci.* **34**, 721(1993).
 25. E. Diler, B. Rouvellou, S. Rioual, B. Lescop, G. Nguyen Vien, and D. Thierry, *Corros. Sci.* **87**, 111 (2014).
 26. S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, and A.C. Kneissl, *Corros. Sci.* **51**, 2355 (2009).
 27. J.-W. Lee, B. Park, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 77 (2019).
 28. J.-W. Lee, S.-Y. Oh, B. Park, M.-S. Oh, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 610 (2020).
 29. Joseph Raj Xavier, *Met. Mater. Int.* **26**, 1679 (2020)
 30. S. Yamamoto, S. Suzuki, S. Ando, R. Ikeda, and T. Kataoka, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, **36**, 77 (2018).
 31. H. Kim, J. Sung, F.E. Goodwin, and T. Altan, *J. Mater. Proc. Tech.* **205**, 459 (2008)
 32. J.Y. Jong, J.M. Byun, T.Y. Kim, W.S. Jung, and Y.D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 393 (2013)
 33. J. Inoue, S. Miwa and T. Kosek, *Tetsu-to-Hagane*, **100**, 53 (2014).